

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-513541

(P2001-513541A)

(43)公表日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51)Int.Cl.\*

識別記号

F I

マーク\* (参考)

A 61 K	7/50
	7/06
	7/48
C 11 D	3/37
	3/43

A 61 K	7/50
	7/06
	7/48
C 11 D	3/37
	3/43

4 C 0 8 3
4 H 0 0 3

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 56 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-507342(P2000-507342)  
 (86) (22)出願日 平成10年5月26日(1998.5.26)  
 (85)翻訳文提出日 平成12年2月22日(2000.2.22)  
 (86)国際出願番号 PCT/US98/10650  
 (87)国際公開番号 WO99/09950  
 (87)国際公開日 平成11年3月4日(1999.3.4)  
 (31)優先権主張番号 9717947.7  
 (32)優先日 平成9年8月22日(1997.8.22)  
 (33)優先権主張国 イギリス(GB)

(71)出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー  
 THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY  
 アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、  
 ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、  
 ブラザ(番地なし)  
 (72)発明者 エリオット、ラッセル、フィリップ  
 イギリス国、サリー、ティダブリュ20、9  
 アールジェイ、イグハム、ノーブルス、ウ  
 エイ 24  
 (74)代理人 弁理士 曽我道照(外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 クレンジング組成物

## (57)【要約】

本発明は、界面活性剤、水及び水不溶性オイルを含み、該水不溶性オイルがリンス感触パネル試験による測定で組成物に対する平均リンス感触値が3.5又はそれ以下の値を与える、すすぎ落とし液体身体用クレンジング組成物を提供する。本発明の身体用クレンジング組成物は、優れたリンス感触と皮膚への程和性を有している。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 界面活性剤、水及び水不溶性オイルを含み、該水不溶性オイルがリンス感触パネル試験による測定で組成物に対する平均リンス感触値が3.5又はそれ以下の値を与える、すすぎ落とし液体身体用クレンジング組成物。

【請求項2】 組成物の平均リンス感触値が3.25又はそれ以下である、請求項1による身体用クレンジング組成物。

【請求項3】 組成物の平均リンス感触値が3.25又はそれ以下である、請求項1又は2による身体用クレンジング組成物。

【請求項4】 水不溶性オイルを重量で約0.5%から約20%、好ましくは約1%から約10%含む、請求項1から3のいずれかによる身体用クレンジング組成物。

【請求項5】 水不溶性オイルが粘着性試験法による測定でビスカシル(Vicasil)SM(ジメチコーン(Dimethicone))に対し120%又はそれ以下の粘着指数を有する、請求項1から4のいずれかによる身体用クレンジング組成物。

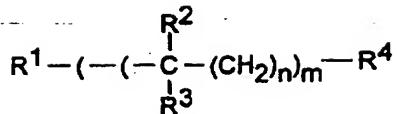
【請求項6】 水不溶性オイルが粘着性試験法による測定でビスカシルSM(ジメチコーン)に対し110%又はそれ以下の粘着指数を有する、請求項1から5のいずれかによる身体用クレンジング組成物。

【請求項7】 水不溶性オイルが粘着性試験法による測定でビスカシルSM(ジメチコーン)に対し100%又はそれ以下の粘着指数を有する、請求項1から6のいずれかによる身体用クレンジング組成物。

【請求項8】 水不溶性オイルが炭化水素油類及び疎水性に改質されたシリコーン類、及びそれらの混合物である、請求項1から7のいずれかによる身体用クレンジング組成物。

【請求項9】 炭化水素油類が下記の化学式を有するタイプ(a)の高度に分枝したポリアルファオレフィン類から選ばれる請求項8による身体用クレンジング組成物：

【化1】



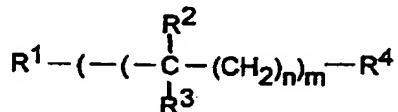
ここで  $R^1$  は H 又は C 1-C 20 アルキル、  $R^4$  は C 1-C 20 アルキル、  $R^2$  は H 又は C 1-C 20 及び  $R^3$  は C 5-C 20 であり、  $n$  は 0 から 3 までの整数、  $m$  は 1 から 1000 までの整数で、 数平均分子量は約 1000 から約 25,000 である。

【請求項 10】 タイプ (a) のポリアルファオレフィンの数平均分子量が約 2000 から約 6000 cst、より好ましくは約 2500 から約 4000 である請求項 9 による身体用クレンジング組成物。

【請求項 11】 タイプ (a) の粘度が (ASTM D-445) 40°C で約 300 cst から約 50,000 cst、好ましくは約 1000 cst から約 12,000 cst、より好ましくは約 1000 cst から約 4000 cst である、請求項 9 又は 10 による身体用クレンジング組成物。

【請求項 12】 炭化水素油類化が、次式を有するタイプ (b) のペルアルキル (ケニル) 物質から選ばれたものである請求項 8 による身体用クレンジング組成物：

【化2】



ここで、  $R^1$  は H 又は C 1-C 4 アルキル、  $R^4$  は C 1-C 4 アルキル、  $R^2$  は H 又は C 1-C 4 アルキル又は C 2-C 4 アルケニル、及び  $R^3$  は H 又は C 1-C 4 アルキル又は C 2-C 4 アルケニルで、  $n$  は 0 から 3 の整数、  $m$  は 1 から 10 の整数で、数平均分子量が約 600 から約 1000、好ましくは約 750 から約 1000、特に約 800 から約 1000 である。

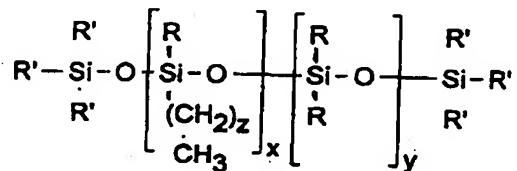
【請求項 13】 タイプ (b) のペルアルキル (ケニル) 物質の ASTM 法 D445 を用いた 40°C における粘度の範囲が約 500 cst から約 50,000 cst、好ましくは約 1000 cst から約 12,000 cst である、請求項 12 による身体用ク

レンジング組成物。

【請求項14】 タイプ(b)のポリアルキル(ケニル)物質がポリブテン又はポリイソブテンである、請求項13による身体用クレンジング組成物。

【請求項15】 疎水性に改質されたシリコーンが次式を有するシリコーン類から選ばれる、請求項8による身体用クレンジング組成物：

【化3】



ここでRはC1-C4アルキル又はフェニル、R'はC1-C20アルキル又はフェニル、zは5から21、そしてxは約20から400の範囲内の平均値を有し、yは約0から約10の範囲内の平均値を有し、x+yは30から400の範囲内にある。

【請求項16】 疎水性に改質されたシリコーンがC16-C18アルキルメチコーン及びデシルメチコーン、及びそれらの混合物である、請求項15による身体用クレンジング組成物。

【請求項17】 アニオン性界面活性剤、ノニオン性、双性及び両性界面活性剤、及びそれらの混合物を水溶性界面活性剤の重量で約1%から約60%追加的に含む、請求項1から16までのいずれかによる身体用クレンジング組成物。

【請求項18】 水溶性アニオン界面活性剤が、硫酸アルキル、硫酸エトキシル化アルキル、硫酸アルキルグリセリルエーテル、スルホン酸アルキルグリセリルエーテル、スルホン酸アルキルエトキシグリセリルエーテル、アシルメチルタウレート、脂肪酸アシルグリカネート、エトキシカルボン酸アルキル、グルタミン酸N-アシル、イセチオニ酸アシル、スルホ琥珀酸アルキル、エトキシスルホ琥珀酸アルキル、アルファスルホン化脂肪酸、それらの塩及び/又はそれらのエステル、アシル磷酸エステル、エトキシ化アルキル磷酸エステル、サルコシン酸アシル及び脂肪酸/プロテイン縮合体、アスパラギン酸アシル、アルコキシアシルアミドカルボン酸、(エトキシル化)アルカノールアミドスルホ琥珀酸、エ

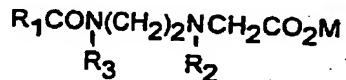
トキシル化クエン酸アルキルスルホ琥珀酸、アシルエチレンジアミントリ酢酸、アシルヒドロキシエチルイセチオン酸、アシルアミドアルコキシ硫酸塩、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、アルキルアルコキシ硫酸塩、及びそれらの混合物より選ばれる、請求項17による身体用クレンジング組成物。

【請求項19】 水溶性アニオン界面活性剤がエトキシル化アルキル硫酸である、請求項17又は18による身体用クレンジング組成物。

【請求項20】 組成物が実質的に石鹼を含まないものである、請求項1から19のいずれかによる身体用クレンジング組成物。

【請求項21】 水溶性両性界面活性剤が式[V]のアンモニウム誘導体から選ばれる、請求項17による身体用クレンジング組成物：

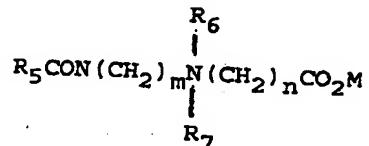
【化4】



ここでR<sub>1</sub>はC5-C22アルキル又はアルケニル、R<sub>2</sub>はCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH又はCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M、MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアルカノールアンモニウムで、R<sub>3</sub>はCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH又はHである。

【請求項22】 双イオン性界面活性剤が、式R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CO<sub>2</sub>Mのベタイン及び次式(I X)のアミドベタインより選ばれる、請求項17による身体用クレンジング組成物：

【化5】



ここでR<sub>5</sub>はC5-C22アルキル又はアルケニル、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は独立にC1-C3アルキル、MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアルカノールアンモニウムで、n、mはそれぞれが1から4の数である。

【請求項23】 重量で約0.01%から約5%の、以下のものから選ばれ

るカチオン性重合体スキンコンディショニング剤を附加的に含む、請求項1から22のいずれかによる組成物：カチオン性グーガム、カチオン性多糖類、アクリル酸及び／又はメタクリル酸から誘導されたカチオン性の単独重合体及び共重合体、カチオン性セルロース樹脂、第四級化ヒドロキシエチルセルロースエーテル、塩化ジメチルジアリルアンモニウムとアクリルアミド及び／又はアクリル酸のカチオン性共重合体、塩化ジメチルジアリルアンモニウムのカチオン性単独重合体、ジメチルアミノエチルメタクリレートとアクリルアミドの共重合体、アクリル酸／塩化ジメチルジアリルアンモニウム／アクリルアミド共重合体、第四化アクリル酸（又はメタクリル酸）ビニルピロリドンのアミノアルコールの共重合体、ビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリルアミドとの第四化共重合体、ビニルピロリドン／ビニルイミダゾリウムメトクロライド共重合体及びポリアルキレン及びエトキシポリアルキレンイミン、第四級化シリコーン、アクリル酸、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及びアクリル酸メチル三元共重合体、及びそれらの混合物。

【請求項24】 水不溶性オイルの数平均粒径が約1ミクロンから約500ミクロン、好ましくは約5ミクロンから約200ミクロン、特に約5ミクロンから約50ミクロンである、請求項1から23のいずれかによる身体用クレンジング組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【技術分野】**

本発明はクレンジング組成物に関するものである。特に穏和な身体用クレンジング組成物に関し、良好な皮膚感特性と結びついた改善されたリンス感触、及び皮膚及び／又は毛髪の洗浄と調整を同時に適した起泡性を示し、また、例えばフォームバス剤、シャワー用品、皮膚洗浄剤、手、顔及び身体の洗浄剤、シャンプー、等々に使用しうるものである。

**【0002】****【発明の背景】**

穏和な化粧用組成物は洗浄力、起泡性及び皮膚、毛髪及び目の粘膜に関して穏和性／低刺激性／良好な感触を含む幾つかの基準を満足させなければならない。

皮膚は幾つかの細胞層からできていて、その下にある組織を保護しているケラチンとコラーゲンの纖維状蛋白がその構造の骨格を形成している。これらの層の最外層は角質層と呼ばれる。毛髪も同様に毛髪纖維を取り囲む保護性外皮膜を有し、キューティクル（小皮）と呼ばれる。アニオン性界面活性剤は角質膜及びキューティクルに浸透することができ、且つその脱脂作用により膜の統合性を破壊し、防壁及び保水の機能の損失を招く。皮膚及び毛髪の保護膜についてのこの干渉は、皮膚のざらつき感及び目の刺激を惹き起こすことがあり、ときに界面活性剤が免疫反応からくる刺激の引き金ともなりうる。

**【0003】**

理想的な化粧用洗浄剤は、皮膚及び毛髪を優しく洗浄し、脂質構造の崩壊及び／又は毛髪皮膚の乾燥がなく、また目の粘膜の刺激あるいは頻繁に使用した後に残る皮膚のひきつりがないものである。たいていの泡立ち用の石鹼類、シャワー用及び浴用剤、シャンプー及び棒状石鹼はこの点で不満足である。

特定の合成界面活性剤が穏和なことで知られている。しかしながら、いくつかの穏和な界面活性剤のシャンプー用又は身体クレンジング用に処方されたときの難点はリンス感触が”つるつるする(slippy)”あるいは”さらさらしない(non-draggy)”という点で一部の消費者に好まれないことである。他方、ラウリン酸カ

リウムのようなある種の界面活性剤の使用は十分なリンス感触性能を得ることができるが、臨床的な皮膚の穏和性は犠牲となる。この二つの事実はリンス感触と穏和性を得る処方処理において適した界面活性剤の選択を微妙な作業たらしめている。

かくして、起泡性、洗浄性、安定性、濃密性、流動性 (rheology) 及び皮膚での使用感のような優れた製品特性に加えて、“さらさら” リンス感触を与えると同時に優れた皮膚穏和性を有する身体用クレンジング組成物に対する要求が存在する。

#### 【0004】

ある種のポリアルファオレフィンオイルは、皮膚及び毛髪に対する身体用クレンジング組成物での使用が知られている。このようなオイルの身体用クレンジング剤処方での使用についての引例は、WO 97/09031, 米国特許出願-5441730、WO 94/27574, EP-A-5441730, 欧州特許出願-0692244、WO 96/32092及びWO 96/06596に見出される。疎水性に改質されたシリコーン油類もまた身体用クレンジング組成物での使用が知られており、例えばJP 05-310540に開示されている。

#### 【0005】

驚くべきことに、この度、優れた穏和特性を有すると同時に“さらさら” リンス感触を有する身体用クレンジング組成物が、水溶性界面活性剤系と組み合わせて、特定のポarialファオレフィン油類又は疎水性に改質されたシリコーン油類のような特定の水不溶性オイルとの組合せで得られることが見出された。

理論と結びつけるつもりはないが、“さらさら” リンス感触は濡れた皮膚摩擦と結びついていると考えられる。かかるオイル類の作用についての重要な機構は、それらが沈着して皮膚の表面エネルギーを変化させる、即ち皮膚表面をより疎水化させる能力にあると考えられる。リンスしている間、水膜は皮膚のための潤滑剤であると考えられ、表面の疎水性が増すにつれて水膜は不安定化し、表面が脱湿される。その結果、水の膜はまず薄くなり、次いで置き換わり、表面間でいくらか直接接触するようになる。両方の変化が摩擦を増加させ“さらさらリンシング (draggy rinsing) ” を作る。

**【0006】****【発明の概要】**

本発明は水、界面活性剤及び水不溶性オイルを含む身体用すすぎ落としクレンジング組成物を提供し、ここで水不溶性オイルは組成物に対しリンス感触パネルテストによる測定値で3.5以下の平均リンス感触値を与えるものである。本発明の組成物はリンス感触の改善を提供するものであり、一方、同時に皮膚に対して極めて穏和であるものである。

ここで濃度及び比率は、他に特定しない限りクレンジング組成物の重量による。界面活性剤の分子鎖の長さもまた、他に特定しない限り重量平均鎖長に基づく。

。

**【0007】**

**【発明の詳細な説明】**

ここでの液体クレンジング組成物は、水、界面活性剤、及び水不溶性オイルを含み、ここで水不溶性オイルは組成物に対し、後記するリンス感触パネルテストによる測定値で3.5以下の平均リンス感触値を与えるものである。好ましくは水不溶性オイルが組成物に与える平均リンス感触値が3.25以下、より好ましくは3.0以下のものである。好ましい実施態様において、ここで用いられる水不溶性オイルは組成物に与える平均リンス感触値が3.5から1.0の範囲である。

注目すべきことは、水不溶性オイルが組成物に対する“さらさら”リンス感触の付与に直接貢献することであり、殊に組成物に対し3.5以下の平均リンス感触値を与える。言い換えれば、本発明の組成物に相当する組成であるがここに定義した水不溶性オイル無しの組成物は3.5より大きい平均リンス感触値を有することになる。

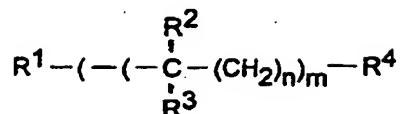
ここで用いられる“リンス感触”とは、クレンジング組成物でクレンジングした後皮膚から泡をリンスする処理中の皮膚感覚を意味する。本発明により得られるリンス感触のタイプは、“さらさら”リンス感触、“石鹼様”リンス感触及び“つるつるしない”又は“ねばつかない”リンス感触のような用語で述べることができる。このような“さらさら”、“石鹼様”、“つるつるしない”又は“ねばつかない”リンス感触は、皮膚から泡をリンス処理する間の手と皮膚の間の摩擦の増加により検出することができる。

**【0008】**

ここで使用されるオイル類に関しここでいう“水不溶性”なる用語は、ここで記載されている他の助剤及び／又は成分の添加なしで室温の蒸留水に実質的に不溶な材料を意味する。

本発明の身体用クレンジング組成物に適した水不溶性オイルは(a)次の化学式を有する高度に分枝したポリアルファオレフィン類である：

**【0009】****【化6】**



## 【0010】

ここでR<sup>1</sup>はH又はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、R<sup>4</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、R<sup>2</sup>はH又はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>及びR<sup>3</sup>はC<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>であり、nは0から3までの整数、mは1から1000までの整数で、数平均分子量は約1000から約25,000まで、好ましくは約2000から約6000、より好ましくは約25000から約4000である。好ましくはここで用いられるタイプ(a)のポリアルファオレフィン類の粘度は、ASTM D-445を用いた40℃での粘度測定で約300cstから約50,000まで、好ましくは約1000cstから約12,000cst、より好ましくは約1000cstから約4000cstである。タイプ(a)のオイル類はある程度の不飽和度を有してもよいが、好ましくは飽和のものである。

上記のタイプ(a)ポリアルファオレフィン類として適したもののは炭素原子が約4から約20、好ましくは約6から約12、特に約8から約12の1-アルケンモノマーから誘導することができる。ここで有用なポリアルファオレフィン類は好ましくは水素化されたポリアルファオレフィン類である。

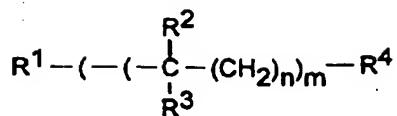
ここでポリアルファオレフィン類の製造に用いられる1-アルケン類の例としては1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、4-メチル-1-ペンテンなどの分枝異性体が挙げられるが、これらに限定されない。また、液体ポリオレフィンの製造に適するのは1-ヘキセンから1-ヘキサデセン及びそれらの組合せで、より好ましくは1-オクテンから1-ドデセン又はその組合せである。

このような油類の例としてはMobil Chemical Company, P.O. Box 3140, Edison, New Jersey 08818, USAからPuresyn 40及びPuresyn 100の商品名で市販されているようなポリデセンが含まれる。

ここで使用される他の適した水不溶性オイル類には、次の化学式を有するペルアルキル(アルケニル)材料がふくまれる：

## 【0011】

## 【化7】



## 【0012】

ここで、 $R^1$ はH又はC1-C4アルキル、 $R^4$ はC1-C4アルキル、 $R^2$ はH又はC1-C4アルキル又はC2-C4アルケニル、及び $R^3$ はH又はC1-C4アルキル又はC2-C4アルケニルであり、 $n$ は0から3の整数、 $m$ は1から1000の整数で、その数平均分子量は約600から約1000、好ましくは約750から約1000、特に約800から約1000である。好ましくはタイプ(b)の分枝アルキル(アルケニル)材料の有する粘度はASTM D-445を用いた40℃の測定値で約500cstから約50,000cst、好ましくは約1000cstから約10,000cstの範囲である。タイプ(b)の油類は飽和でも又は不飽和でもよい。

## 【0013】

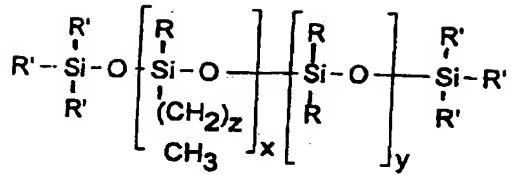
ここで用いられるタイプ(b)のアルキル(アルケニル)材料の適したもののはブテン、イソブレン、テルペン、スチレン又はイソブテンの重合体で、好ましくはブテン又はイソブテンの重合体である。

タイプ(b)のアルキル(アルケニル)オイル類の例としては、AmocoからIndopol 140及びIndopol 100の商品名で市販されているようなポリブテン油、及びPr esperse Inc.からのPermethyl 104A及びExxon Chemical Inc.からのParapol 950のようなポリイソブテンが含まれる。

又、ここで使用に適したものとしては次の化学式を有する疎水性に改質されたシリコーン類がある：

## 【0014】

## 【化8】



## 【0015】

ここでRはC1-C4アルキル又はフェニル、R'はC1-C20アルキル又はフェニル、zは5から21、そしてxは約20から400の範囲内の平均値を有し、yは約0から約10の範囲内の平均値を有し、x+yは30から400の範囲内にある。好ましい材料は、xの値が40から200、好ましくは60から100、yの値が0から5、好ましくは0で、xとyの合計値が60から100である。zのアルキレン鎖は直鎖でも分岐鎖でもよい。更に、疎水性に改質されたシリコーンの骨格は樹脂（例えばMDQ又はMDTレジン）を得るために小程度の分枝を含んでもよい。

このようなオイル類の例としては、GE SiliconesからSF1632 (C16-C18アルキルメチコーン)の商品名で入手できる疎水性改質シリコーン及びオクチルとデシルのメチコーンが含まれる。

上記の水不溶性オイル類もここでの使用に適している。

## 【0016】

組成物の rinsing 感触の改善の点から特に好ましいのはタイプ(a) の高度分枝ポリオレフィン材料で、その数平均分子量が約2500から約4000で粘度が約100cstから約4000cst (ASTM D-445, 45°C)のもので、MobilからPuresyn100の商品名で市販されているようなものである。

好ましい実施態様において、ここで用いられる水不溶性オイルの数平均粒径は約1から約500ミクロン、好ましくは約5から約200ミクロン、より好ましくは約5から50ミクロン、特に好ましくは約5から20ミクロンの範囲にある。

使用に際して“さらさら” rinsing 感触だけでなく“ねばつかない”又は“べたつかない”感じを皮膚に与えることはここで述べる組成物とて好ましいことである。したがって、“ねばつかない”と言える水不溶性オイル類を使用することは好ましい。水不溶性オイル類の粘着性(タッキネス)の度合いは後記する粘着

性試験法 (Tackiness Technical Test Method) により測定することができる。

好ましい実施態様において、ここで用いられる水不溶性オイルは、後記する粘着性試験法による測定でビスカシル (Viscasil) 5M (ジメチコーン (Dimethicon e) ) に対し 120% 又はそれ以下の粘着性指数 (Tackiness Index) を有する。より好ましくはビスカシル 5M (ジメチコーン) に対し 110% 又はそれ以下の粘着性指数を有するものである。殊に好ましいのはビスカシル 5M (ジメチコーン) に対し 100% 以下、特に 1% から 100% の粘着性指数を有するものである。

#### 【0017】

##### 粘着性試験法(Tackiness Technical Test Method)

ここに述べる粘着性試験法は基礎的粘着理論を用いて開発されたものである。粘着の基礎理論は、液体の薄い“押圧フィルム”で結合された二枚の円盤に対し分離の粘性抵抗を述べた Stefan 方程式に要約されている。この式は粘着評価が重要な他の技術分野、例えば印刷インクの分野でも使われている。基礎的粘着理論の文献は Phillips, J.C. 及び Chaing, A.C., “Low Speed Tack Measurements of Fluids and Inks” (液体及びインクの低速粘着測定), J. Applied Polymer Science, 1995, 58, 881-895 に見ることができる。

Stefan 式の簡略化された形では、厚さ  $h$ 、粘度  $\eta$  の液体フィルムで結合された半径  $r$  の円盤を引き離すのに時間  $t$  に適用された最大力  $F$  は次式で示される。

#### 【0018】

$$F = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r^4}{8 \cdot t \cdot h^2} \quad (1)$$

この式から、表面が速度  $v$  で引き離されたとき、分離力は、

$$F = k \cdot \eta \cdot v \quad (2)$$

で、ここで  $k$  は、一連の比較実験で固定されている場合、一定である。

これはオイル類の相対粘着性を求める基礎である。

用いた装置は Instron 4301 引張試験機で、10 N ロードセル及び直径 10 mm の平滑なスチール円板を可動クロスヘッド上に装着した。固定された下面盤も平滑なスチールで、比例弾性 (compliant) ゴムばね (56N/mm) 及び水準器で装置基盤に取り付けられている。同じ円盤とばねの組み立てを比較測定に用いる。円

盤を互いに近づけて水準器を用いて平行にセットする。接触力はそれぞれのオイルに対して一致した膜厚を与えるように次式で計算される。

## 【0019】

$$F = 0.0726 \eta \quad (3)$$

ここで $\eta$ はPa.sで表したオイル粘度、FはN(ニュートン)で表した接触力である。測定器は圧縮力Fで停まるようセットされる。約3滴のオイルが上円盤の真下の底盤上に置かれる。両盤は合わされ、必要な圧に1分間保持される。1mm/分までの引っ張り速度及び最大力が粘着力観測として記録される。両盤を再び合わせ、全体で3つの観測値が求められる。外れた観測のチェックとしては、3観測値に対する範囲/平均が10%未満であるべきである。そうでない場合は、更に3つの観測値を集める。3つの参照オイルが各セットの比較に含まれ、これらはIndopol H100、ビスカシルSM(ジメチコーン)及びSF1000である。この3つの油は粘着性の範囲をカバーし、そのデータは他の油の相対粘着性を求め測定法の再現性を評価するのに用いられる。各実験において、ある油に対する最大力の割合はビスカシルSM(ジメチコーン)に対する値の百分率として表され、これが粘着性指数(Tackiness Index)である。正しく設定された場合、これらのデータにおいては15%未満の変動率(coefficient of variation)が期待される。一組のオイル類からの顕著な差異は対数に変換された力データのワンウェイ(one way) ANOVAを用いて求められる。

結果

## 【0020】

## 【表1】

表1. 粘着測定のための押圧力条件

油サンプル	粘度Pa(25°C)	押圧力(N for 1min)
プレシン100 <sup>1</sup>	2.90	0.23
プレシン40 <sup>1</sup>	0.77	0.06
インドポールH100 <sup>2</sup>	21.0	1.52
インドポールH40 <sup>2</sup>	8.4	0.61
S F1000(ジメチコーン) <sup>3</sup>	1.1	0.08
ピスカル5M(ジメチコーン) <sup>3</sup>	5.34	0.39
バーメチル104A <sup>4</sup>	21.0	1.52
デシルメチコーン <sup>3</sup>	0.98	0.07
オクチルメチコーン <sup>3</sup>	0.632	0.05

【0021】

【表2】

表2. 分離速度1mm/分における平均分離力

油サンプル	平均分離力 (N)	ピスカシル5M <sup>3</sup> に 対する粘着指数 (ジメチコーン)
プレシン100 <sup>1</sup>	2.44	84.4
プレシン40 <sup>1</sup>	1.11	38.4
インドポールH100 <sup>2</sup>	5.93	205.2
インドポールH40 <sup>2</sup>	4.04	139.8
S F1000(ジメチコーン) <sup>3</sup>	1.34	46.4
ピスカル5M(ジメチコーン) <sup>3</sup>	2.89	100.0
バーメチル104A <sup>4</sup>	6.48	224.2
デシルメチコーン <sup>3</sup>	1.18	40.8
オクチルメチコーン <sup>3</sup>	0.90	31.1

【0022】

統計的分析において、各オイルは粘着性に対して著しく(95%)異なっている。

【0023】

【表3】

表3. 5個の実験からの粘着指数の再現性

油サンプル	ピスカシル5M <sup>3</sup> (ジメチコーン)に対する平均粘着指数	変化係数	95%信頼性限界	
			下限	上限
インドポールH100 <sup>2</sup>	217.2	13.1	204.5	229.9
S F1000(ジメチコーン) <sup>3</sup>	49.8	7.1	38.5	61.1

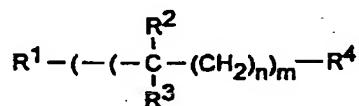
## 【0024】

1. ポリアルファオレフィン、供給者Mobil Chemical Co., P.O.Box 3140, Edison, New Jersey 08818, USA
2. ポリブテン、供給者Amoco Chemical Co., 200 East Randolph Drive, Chicago, Illinois 60601-7125, USA
3. 供給者GE Silicones
4. ポリイソブテン、供給者Presperse Inc., P.O.Box 735, South Plainfield, N.J. 07080, USA

減少された粘着性を与える観点から殊に好ましいのは上記のタイプ(a)のポリアルファオレフィン材料で次の化学式を有するものである。

## 【0025】

## 【化9】



## 【0026】

ここでR<sup>1</sup>はH又はC1-C20アルキル、R<sup>4</sup>はC1-C20アルキル、R<sup>2</sup>はH又はC1-C20、そしてR<sup>3</sup>はC1-C20、好ましくはC5からC20で、nは0から3までの整数でmは1から1000までの整数であって、数平均分子量は約2500から約4000の数平均分子量及びASTM D-445粘度測定法を用いて40℃で約1000cstから約2000cstの粘度を有し、このようなものはPuresyn100の商品名でMobilから入手できる。

ここに述べる組成物は、水不溶性オイルの重量で好ましくは約0.1%から約20%、より好ましくは約0.5%から約10%、特に約1%から約5%を含む。

## 【0027】

界面活性剤系

さらに本質的な特徴として本発明は界面活性剤系に水溶性界面活性剤を含む。ここで定義する水溶性とは、約20,000より小さい分子量を有する界面活性

剤で、環境条件下0.2%w/wで水に溶解させたとき透明な等方性の溶液を形成しうる界面活性剤を意味する。本発明による組成物中に包含するに適した界面活性剤は、通常炭素数約6から約22の長さの親油鎖を有し、アニオン性、ノニオン性、双性、及び両性の界面活性剤並びにそれらの混合物から選ぶことができる。界面活性剤の総水準は、好ましくは重量で約2%から約40%、より好ましくは約3%から約20%、特に約5%から約15%である。組成物は好ましくはアニオン性と双性及び/又は両性の界面活性剤との混合物を含む。アニオン性界面活性剤：双性及び/又は両性の界面活性剤の重量比は約1:10から約10:1、好ましくは約1:5から約5:1、より好ましくは約1:3から約3:1である。発明の範囲内にある他の適した組成物は、アニオン性、双性及び/又は両性界面活性剤の、一種又はそれ以上のノニオン界面活性剤との混合物を含む。

#### 【0028】

本発明の組成物は水溶性アニオン界面活性剤を重量で約0.1%から約20%、より好ましくは約0.1から約15%、特に約1%から約10%の水準で含む。

本発明の組成物に包含させるに適した水溶性アニオン界面活性剤は、硫酸アルキル、硫酸エトキシル化アルキル、アルキルエトキシカルボン酸塩、グリセリルエーテルスルфон酸塩、アルキルエトキシグリセリルエーテルスルfon酸塩、アシルメチルタウレート、脂肪族アシルグリシネート、グルタミン酸N-アシル、イセチオニ酸アシル、スルホ琥珀酸アルキル、アルキルエトキシスルホ琥珀酸塩、アルファスルホン化脂肪酸、それらの塩及び/又はエステル、アルキル磷酸エステル、エトキシ化アルキル磷酸エステル、アシルサルコシネート及び脂肪酸/プロテイン縮合物、ラウリン酸、ミリスチン酸及びパルミチン酸のアンモニウム、マグネシウム、トリエタノールアミン及びナトリウム塩等の石鹼類、アスパラギン酸アシル、カルボン酸アルコキシアシルアミド、スルホ琥珀酸(エトキシル化)アルカノールアミド、エトキシル化アルキルクエン酸スルホ琥珀酸、トリ酢酸アシルエチレンジアミン、イセチオニ酸ヒドロキシエチル、硫酸アシルアミドアルコキシ、スルホン化線状アルキルベンゼン、スルホ化パラフィン、スルホン化アルキルオレフィン、スルホン化アルキルアルコキシ、及びそれらの混合

物を含む。これらの界面活性剤のアルキル及び／又はアシルの鎖長はC6-C22、好ましくはC12-C18、より好ましくはC12-C14である。

### 【0029】

本発明による組成物での使用に適した追加の水溶性アニオン性界面活性剤は、1モルの高級アルコールと約1から約12モルの酸化エチレンとの反応生成物のナトリウム、アンモニウム、マグネシウムを好ましい対イオンとする硫酸塩である。特に好ましいのは約2から6モル、好ましくは2から4モルの酸化エチレンを有するアルキルエトキシ硫酸塩で、例えば、ラウレス-2硫酸ナトリウム、ラウレス-3硫酸ナトリウム、ラウレス-3硫酸アンモニウム及びラウレス-3.6硫酸マグネシウムである。好ましい実施態様では、アニオン性界面活性剤は重量で少なくとも約50%、特に少なくとも約75%のエトキシ化アルキル硫酸塩を含有する。

### 【0030】

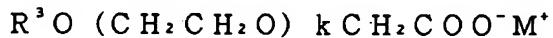
従来法ナトリウム触媒でのエトキシ化技術及び続く硫酸化工程で得られる広範囲のエトキシ化アルキル硫酸塩に加えて、狭範囲エトキシ化物(NREs)から得られるエトキシ化アルキル硫酸塩もまた本組成物での使用で適した水溶性アニオン性界面活性剤である。ここでの使用に適した狭範囲エトキシ化アルキル硫酸塩はNREラウレス-3硫酸ナトリウムのような、酸化エチレン含量が平均約1から6モル、好ましくは約2から約4で特に約3モルのエトキシ化アルキル硫酸塩から選ばれたものである。ここでの使用に適したNRE材料は所望の酸化エチレン(EO<sub>n</sub>)分布が重量で15%から約30%のEO<sub>n</sub>、重量で約10%から約20%のEO<sub>n+1</sub>及び重量で約10%から約20%のEO<sub>n-1</sub>を含有する。極めて好ましいNRE材料は7モル又はそれ以上の酸化エチレンを有する重量で約9%未満のエトキシ化アルキル硫酸塩及び重量で約13%未満の非エトキシ化アルキル硫酸塩を含有する。適したラウレス3硫酸塩NRE材料はHoechstからGENAPOL ZR0 Narrow Range及びGENAPOL Narrow Rangeの商品名で入手することができる。

本発明の組成物には、水溶性アニオン界面活性剤としてアルキルエトキシカルボン酸塩界面活性剤を 重量で約0.5%から約15%、好ましくは約1%から

約10%、より好ましくは約1%から約6%、特に約1%から約4%含有することができる。アルキルエトキシカルボン酸塩界面活性剤は優れたリンス作用と好ましい起泡性と結びついて優れた皮膚穏和特性の発現のために本発明による組成物において特に有用である。

### 【0031】

ここでの使用に適したアルキルエトキシカルボン酸塩は次の一般式(I)を有する:



ここで $R^3$ はC10からC16のアルキル又はアルケニル基、好ましくはC11-C15、より好ましくはC12~C14アルキル又はC12~C13アルケニル基であり、 $k$ はエトキシリ化平均値で、2から約7、好ましくは約3から約6、より好ましくは約3.5から約5.5、特に約4から約5であり、Mは水溶性化カチオンで、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、低級アルカノールアンモニウム、及びモノー、ジー、及びトリーエタノールアンモニウム、より好ましくはナトリウム、カリウム及びアンモニウム、最も好ましくはナトリウム及びアンモニウム並びにマグネシウム及びカルシウムのイオンを伴うそれらの混合物である。

ここで使用に適するのは選択されたアルキル鎖長分布及び/又はエトキシリ化物を有するアルキルエトキシカルボン酸塩界面活性剤である。かくして、本発明による組成物での使用に適したアルキルエトキシカルボン酸塩界面活性剤は異なる平均値の $R^3$ 及び/又は $k$ を有するアルキルエトキシカルボン酸塩を含むことができる。

### 【0032】

$k$ の平均値は、 $R^3$ の平均がC11、C12、C13又はC14である場合、一般に約3から約6の範囲にある。ここでの使用に適する水溶性アニオン性アルキルエトキシカルボン酸塩界面活性剤は、C12からC14(平均EO3-6)エトキシカルボン酸塩及びC12-C13(平均EO3-6)エトキシカルボン酸塩である。適した材料にはShell Inc.(Houston, Texas, USA)から入手できるN EODOX 23-4(商標)及びEMPICOL(商標) CBCS (Albright & Wilson)の塩類を含

む。ここでの使用に特に好ましいのは、R<sup>3</sup>がC12-C14又はC12-C13アルキル基でkの平均値が約3から約6、より好ましくは約3.5から約5.5、特に約4から約5の場合のアルキルエトキシカルボン酸塩である。

好ましい実施態様において、組成物は実質的に石鹼を含まない、即ちその含有量は石鹼の重量で約5%未満、好ましくは約1%未満、特に0%である。

本発明による組成物は追加的に水溶性ノニオン界面活性剤を、重量で約0.1%から約20%、より好ましくは約0.1%から約10%、特に約1%から約8%の水準で含む。このクラスの界面活性剤はスクロースポリエステル界面活性剤、C10-C18アルキルポリグリコシド類及び次の一般式(III)を有するポリヒドロキシ脂肪酸アミド類の界面活性剤である。

### 【0033】

#### 【化10】



### 【0034】

式(III)による好ましいN-アルキル、N-アルコキシ又はN-アリールオキシ脂肪酸アミド界面活性剤は、R<sup>8</sup>が直鎖又は分枝鎖のアルキル又はアルケニルを含むC5-C31炭化水素基、好ましくはC6-C19炭化水素、又はそれらの混合物で、R<sup>9</sup>は通常水素、C1-C8アルキル又はヒドロキシアルキル、好ましくはメチル、又は式-R<sup>1</sup>-O-R<sup>2</sup>のもので、ここでR<sup>1</sup>は直鎖、分枝鎖及び環状(アリールを含む)のC2-C8炭化水素基、好ましくはC2-C4アルキレンで、R<sup>2</sup>はC1-C8の直鎖、分枝鎖及びアリール及びオキシ炭化水素を含む環状炭化水素、好ましくはC1-C4アルキル、特にメチル、又はフェニルである。Z<sub>2</sub>は鎖に直接結合している少なくとも2(グリセラルデヒドの場合)又は少なくとも3ヒドロキシル(他の還元糖の場合)を持った直鎖の炭化水素鎖を有するポリヒドロキシ炭化水素成分、又はそれらのアルコキシ化(好ましくはエトキシ化又はプロポキシ化)誘導体である。Z<sub>2</sub>は好ましくは還元性アミネイションで還元糖から誘導され、好ましくはZ<sub>2</sub>はグリシチル(glycityl)成分である。適した還元糖類はグルコース、フラクトース、マルトース、ラクトース、ガラ

クトース、マンノース、及びキシロース並びにグリセラルデヒドを含む。原材料として高デキストロースコーンシロップ、高フラクトースコーンシロップ、高マルトースコーンシロップは上に挙げたそれぞれの糖類と同様に利用できる。これらのコーンシロップは  $Z_2$  の糖成分の混合を与える。ただし、これは決して他の適した原料を排除するものではない。 $Z_2$  は好ましくは、 $\text{CH}_2(\text{CHOH})n-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}(\text{CHOH})-(\text{CHOH})n-1-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2(\text{CHOH})2(\text{CHOR'})\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、からなる群より選ばれ、ここで  $n$  はすべて 1 から 5 の整数で、 $R'$  は H 又は環状单糖類又は多糖類及びそれらのアルコキシ化誘導体である。特に、最も好ましいのは  $n$  が 4 のグリシチル類、特に  $\text{CH}_2-(\text{CHOH})4-\text{CH}_2\text{OH}$  である。

## 【0035】

最も好ましいポリヒドロキシ脂肪酸アミドは式  $\text{R}^8(\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{CHOH})4\text{CH}_2\text{OH}$  を有し、ここで  $\text{R}^8$  は C 6 - C 19 直鎖のアルキル基又はアルケニル基である。上式の化合物で  $\text{R}^8-\text{CO}-\text{N}<$  は、例えばココアミド、ステアラミド、オレアミド、ラウラミド、ミリストミド、パルミタミド、カブリリカミド、タロウアミド、等であり得る。

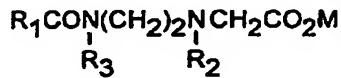
本発明による組成物での使用に適する非イオン正界面活性剤の例示は、コカミン (Witco から Adagen 160D (商標) として入手可能) のような一級アミン及びコカミドMEA (Albright and Wilson より Empilan CME (商標) として入手可能)、PEG-3コカミド、コカミドDEA (Albright and Wilson より Empilan CDE (商標) として入手可能)、ラウラミドMEA (Albright and Wilson より Empilan LME (商標) として入手可能)、ラウラミドMIPA、ラウラミドDEA、及びそれらの混合物のようなアルカノールアミド類を含む。

ここで使用される両性界面活性剤は

(a) 化学式 [V] のアンモニウム誘導体：

## 【0036】

## 【化11】



## 【0037】

ここで、R<sub>1</sub>はC5-C22アルキル又はアルケニル、R<sub>2</sub>はCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH又はCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Mで、MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアルカノールアンモニウム、及びR<sub>3</sub>はCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH又はHである；

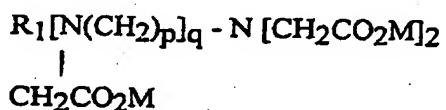
(b) 化学式 [VI] のアミノアルカノエート R<sub>1</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CO<sub>2</sub>M

化学式 [VII] のイミノジアルカノエート R<sub>1</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CO<sub>2</sub>M]<sub>2</sub>

化学式 [VIII] のイミノポリアルカノエート：

## 【0038】

## 【化12】



## 【0039】

ここで、n、m、p、及びqは1から4の数字で、R<sub>1</sub>及びMはそれぞれ独立に前記に特定した群から選ばれる；及び

(c) それらの混合物。

タイプ (a) の両性界面活性剤で適するものは式 (V) の化合物で、R<sub>1</sub>がC11-H23のものである。タイプ (a) の適した両性界面活性剤はMiranol及びEmpigenの商品名で市販されている。

## 【0040】

CTFA命名法で、本発明での使用に適する材料は、ココアンフォカルボキシプロピオナート、ココアンフォカルボキシプロピオン酸、ココアンフォアセタート、ココアンフォジアセタート（別名ココアンフォカルボキシグリシナート）、ナトリウムラウロアンフォアセタート（別名ナトリウムラウロアンフォカルボキシグリシナート）を含む。特定の市販製品としては以下の商品名で販売されているものを含む：Ampholak（ナトリウムカルボキシメチルタロウポリプロピルアミン）、Empigen CDL60及びCDR 60 (Albright & Wilson)、Miralol C2M Conc. N. P.、Miralol C2M SF、Miralol CM Special、Mieanol Ultra L32及びC32 (Rhone-Poulenc)；Alkateric 2CIB (Alkari Chemicals)；Amphoterge W-2 (Lonza, I

nc.) ; Monateric CDX-38, Monateric CSH-32 (Mona Industries) ; Rewoteric AM-2C (Rewo Chemical Group) ; 及び Schercotic MS-2 (Scher Chemicals)。

このタイプの両性界面活性剤の市販品のいくつかは、例えば水酸化物対イオン、又は硫酸塩又はスルfonyl酸塩、特に硫酸化C8-C18アルコール、C8-C18エトキシ化アルコール、又はC8-C18アシルグリセリドタイプのもので電気的中性錯体の形で製造販売されている。しかしながら、温和性及び製品安定性の観点から好ましいのは、(非エトキシ化)硫酸化アルコール界面活性剤を本質的に含まない組成物である。また注意すべきは、両性界面活性剤の濃度及び重量比はここでは界面活性剤の非複合形に基づいており、どのアニオン性界面活性剤対イオンも総アニオン性界面活性剤含有量の部分とみなされる。

#### 【0041】

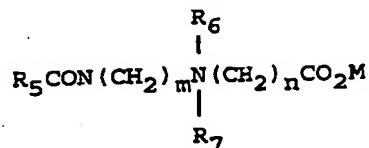
タイプ(b)の適した両性界面活性剤の例示には、Bero1 NobelによりAmpholak X07及びAmpholak 70Xの商品名で販売されているN-アルキルポリトリメチレンポリー、カルボキシメチルアミン類を含み、また塩、特にトリエタノールアンモニウム塩、及びN-ラウリル-ベーターアミノプロピオン酸及びN-ラウリル-イミノジプロピオン酸がある。これらの材料は、HenkelによりDeriphatの名前で、Rhône-PoulencによりMirataineの名前で売られている。

ここでの組成物はまた双性(zwitterionic)界面活性剤を、重量で約0.1%から約20%、より好ましくは約0.1%から約10%、特に約1%から約8%を含有することができる。

本発明の組成物中への包含に適する水溶性ベタイン界面活性剤には化学式R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>R<sub>7</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CO<sub>2</sub>Mのアルキルベタイン及び化学式(I X)のアミドベタインを含む。

#### 【0042】

#### 【化13】



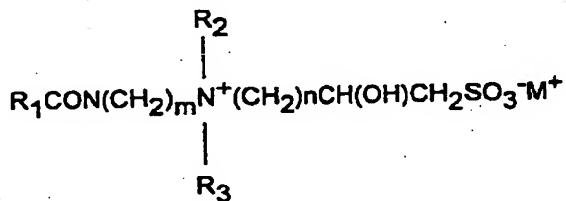
## 【0043】

ここでR<sub>5</sub>はC5-C22アルキル又はアルケニル、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は独立してC1-C3アルキル、MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアルカノールアンモニウムで、n、mはそれぞれ1から4の数である。好ましいベタイン類は、TH GoldschmidtからTego betaineの商品名で市販されているココアミドプロピルジメチルカルボキシメチルベタイン、及びAlbright and WilsonからEmpigen BRの商品名及びTH GoldschmidtからTegobetaine L10Sの商品名で市販されているラウリルアミドプロピルジメチルカルボキシメチルベタインを含む。

本発明の組成物中への包含に適する水溶性sultaine界面活性剤は次の化学式のアルキルアミドsultainesを含む。

## 【0044】

## 【化14】



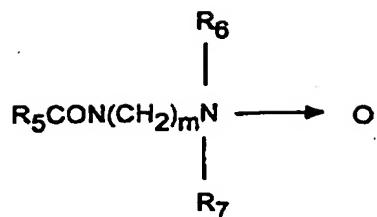
## 【0045】

ここでR<sub>1</sub>はC7からC22のアルキル又はアルケニル、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は独立してC1からC3のアルキル、MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアルカノールアンモニウムで、mとnは1から4までの数である。ここでの使用に適するのはココアミドポリヒドロキシsultaineで、Rhone-Poulencより商品名Mirataine CBSで市販されている。

本発明の組成物に包含されるに適した水溶性アミンオキシド界面活性剤は、アルキルアミンオキシドR5R6R7NO及び次式のアミドアミンオキシド類である。

## 【0046】

## 【化15】



## 【0047】

ここでR<sub>5</sub>はC11からC22のアルキル又はアルケニル、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は独立にC1からC3のアルキル、MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム又はアルカノールアンモニウムで、mは1から4の数である。好ましいアミンオキシド類はココアミドプロピルアミンオキシド、ラウリルジメチルアミンオキシド及びミリスチルジメチルアミンオキシドを含む。

## 【0048】

重合体カチオン性コンディショニング剤

本発明による組成物は任意的に重合体カチオン性コンディショニング剤を含有することができる。重合体カチオン性コンディショニング剤は本発明による組成物において好ましい皮膚感特質の付与のために有用である。重合体カチオン性コンディショニング剤の存在レベルは重量で約0.01%から約5%、好ましくは約0.01%から約3%、特に約0.01%から約2%である。

適した重合体は高分子量材料（例えば光散乱法で測定された、質量平均分子量は、一般に約2,000から約5,000,000、好ましくは約5,000から約3,000,000、より好ましくは約100,000から約1,000,000）である。

重合体の代表的なクラスは、グアーガム類、カチオン性多糖類；アクリル酸及び/又はメタクリル酸から誘導されたカチオン性のホモポリマー類及びコポリマー類；カチオン性セルロース樹脂、四級化ヒドロキシエチルセルロースエーテル類；塩化ジメチルジアリルアンモニウムとアクリルアミド及び/又はアクリル酸カチオン性共重合体類；塩化ジメチルジアリルアンモニウムのカチオン性単独重合体類；アミノメチルメタクリル酸ジメチルとアクリルアミドとの共重合体類、アクリル酸/塩化ジメチルジアリルアンモニウム/アクリルアミド共重合体類、

四級化アミノアルコールのアクリル酸又はメタクリル酸ビニルピロリドン共重合体、ビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリルアミドとの四級化共重合体、ビニルピロリドン／ビニルイミダゾリウムメトクロリド共重合体及びポリアルキレン及びエトキシポリアルキレンイミン類；四級化シリコーン類、アクリル酸、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及びアクリル酸メチルの三元共重合体、及びそれらの混合物を含む。

## 【0049】

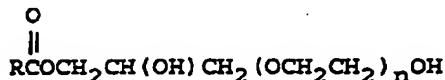
例示として、ここで使用に適するカチオン性ポリマー類にはヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムグーガムのようなカチオン性グーガム (d.s.が0.11から0.22)、その市販品は商品名Jaguar C-14-S(商標)及びJaguar C-17(商標)、また、上記特定のカチオン性基に加えてヒドロキシプロピル置換基 (d.s.が0.8-1.1) を含むJaguar C-16(商標)、及び四級化ヒドロキシエチルセルロースエーテル類、その市販の商品名Ucare Polymer JR-30M、JR-400、Catanal(商標)及びC elquat、を含む。他の適したカチオン性重合体は、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドの単独重合体、市販の商品名Merquat 100、アミノエチルメタクリル酸ジメチルアクリルアミドとの共重合体、塩化ジメチルジアリルアンモニウムとアクリエウアミドとの共重合体、市販の商品名Merquat 550及びMerquat S、アクリル酸／塩化ジメチルジアリルアンモニウム／アクリルアミド共重合体、市販の商品名Merquat 3330、及びMerquat 3331、アクリル酸／塩化メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム及びアクリル酸メチルの三元共重合体、市販の商品名Merquat 2001、アミノアルコールの四級化アクリル酸又はメタクリル酸ビニルピロリドン共重合体、市販の商品名Gafquat、例えばPolyquaternium 11、23及び28(ビニルピロリドンとアミノメチルメタクリル酸ジメチルの四級化共重合体—Gafquat 755N及びビニルピロリドンとアミノエチルメタクリル酸ジメチルとの四級化共重合体—HS-100)、ビニルピロリドン／ビニルイミダゾリウムメソクロリド共重合体、市販名Luviquat FC370、Polyquaternium 2、及びポリエチレンイミン及びエトキシ化ポリエチレンイミンのようなポリアルキレンイミン類を含む。また、ここでの使用に適るのはAqualon N-Nanceの商品名で市販されているカチオン性重合体類である。

## 【0050】

本発明の組成物はまた油から誘導されたノニオン性界面活性剤又は油から誘導されたノニオン性界面活性剤混合物を重量で約0.1%から約20%、好ましくは約1%から約15%、より好ましくは約2%から約10%を含んでもよい。油誘導ノニオン性界面活性剤は使用中及び使用後の皮膚感改善の付与で本発明の組成物に有用である。ここでの使用に適する油誘導ノニオン界面活性剤は水溶性の植物性及び動物性皮膚軟化剤で、例えばポリエチレングリコール鎖が挿入されたトリグリセロール；エトキシル化モノー及びジーグリセリド類、ポリエトキシル化ラノリン類及びエトキシル化バター誘導体を含む。ここでの使用で好ましいクラスの油誘導ノニオン界面活性剤は一般式(XII)を有する。

## 【0051】

## 【化16】



## 【0052】

ここで、nは約5から約200、好ましくは約20から約100、より好ましくは約30から約85で、ここでRは脂肪族炭化水素よりなりその平均炭素数は約5から20、好ましくは約7から18である。

このクラスの適したエトキシル化油脂は、glyceryl cocoate、カプロン酸グリセリル、カブリル酸グリセリル、glyceryl tallowate、パルミチン酸グリセリル、ステアリン酸グリセリル、ラウリン酸グリセリル、オレイン酸グリセリル、リシン酸（リシンオレイン酸）グリセリル、及びバーム油、アーモンド油、及びコーン油のようなトリグリセリド類から誘導されたグリセリド脂肪酸エステル、好ましくはglyceryl tallowate及びglyceryl cocoateのポリエチレングリコール誘導体を含む。

このクラスの適したオイル誘導ノニオン界面活性剤は、Croda Inc.(New York, USAからCrovol系列材料のもとに、例えばCrovol EP40(PEG 20月見草グリセリド)、Crovol EP 70(PEG 60月見草グリセリド)、Crovol A-40(PEG 20アーモンドグリセリド)、Crovol A-70(PEG 60アーモンドグリセリド)、Crovol M-40(

PEG 20とうもろこしグリセリド)、Crovol M-70 (PEG 60とうもろこしグリセリド)、Crovol PK-40 (PEG 12パーム核油グリセリド)、Crovol PK-70 (PEG 45パーム核油グリセリド) 及びSolan系材料のもとに、例えばSolan E、E50及びXポリエトキシ化ラノリン類が入手可能で、それにWestbrook LanolinからAqualose L-20 (PEG 24ラノリンアルコール) 及びAqualose W15 (PEG 15ラノリンアルコール) が入手可能である。更にこのクラスの適した界面活性剤はSherex Chemical Co. (Dublin, Ohio, USA) からValonic LI系列界面活性剤のもとに、また、RewoからRewoderm系列界面活性剤のもとに市販されている。これらは、例えば、Varonic LI 48 (ポリエチレングリコール ( $n = 80$ ) グリセリルtallowate、代わりにPEG 80 グリセリルtallowateとしても引用される)、Veronic LI 2 (PEG 28 グリセリルtallowate)、Varonic LI 420 (PEG 200 グリセリルtallowate)、及びVaronic LI 63及び67 (PEG 30及びPEG 80 glyceryl cocoates)、Rewoderm LIS-20 (PEG-200パルミチン酸塩)、Rewoderm LIS-80 (PEG-200パルミチン酸塩にPEG-7 glyceryl cocoate)及びRewoderm LIS-75 (PEG-200パルミチン酸塩にPEG-7 glyceryl cocoate)及びそれらの混合物を含む。使用に適した他の油誘導皮膚軟化剤はコーン油、アボカド油、及びババストリオ (ババストリオ油) のPEG誘導体、並びにSoftigen 767 (PEG(6) カプリル酸/カブリル酸グリセリド) である。

### 【0053】

又、ここでの使用に適するものに、シェーバターの木(Butyrospermum Karkii Kotschy)の果実から抽出した複合植物油から誘導されたノニオン界面活性剤がある。シェーバターとして知られるこの植物性油脂は中央アフリカで石鹼製造とか保護クリーム (barrier cream) としてとか各種の手段に広く使われており、Sedema (78610 Le Perray En Yvelines, フランス)によって市場に出されている。特に適当なのはシェーバターのエトキシル化誘導体で、Karlsham Chemical Co. (Columbus, Ohio, USA)からLipex系列の化学品のもとに、例えばLipex 102 E-75 及びLipex 102 E-3 (シェーバターのエトキシル化モノー、ジーグリセリド) 及びCroda Inc. (New York, USA)が、またCroda Inc. (New York, USA)からはCrovol系列のもとにCrovol SB-70(シェーバターノエトキシル化モノー、ジーグリセリド)として入手できる。同様にマンゴ、ココア及びIllipeバターのエトキシル

化誘導体が本発明による組成物に使用できる。これらはエトキシリ化ノニオン界面活性剤に分類されるが、いくらかの部分は非エトキシリ化植物性油又は脂として残るかもしれない。

他の適したオイル誘導体ノニオン界面活性剤にはアーモンド油、落花生油、米糠油、麦芽油、亜麻仁油、jojoba(ツゲ科の果実)油、あんず種子、くるみ、パームナッツ、ピスタチオナッツ、胡麻、菜種の油、カデ油、コーン油、桃種子油、ケシの実油、松油、ヒマシ油、大豆油、アボカド油、紅花油、ヤシ油、ハシバミ油、オリーブ油、ぶどう種子油、ひまわり種子油のエトキシリ化誘導体を含む。

最適の穏和性と皮膚感特性の観点からここでの使用に大いに好ましいオイル誘導ノニオン界面活性剤はLipex 102-3(商標)(PEG-3 シェーバターのエトキシリ化誘導体)及びOftigen 767(商標)(PEG-6カブリル酸/カプロン酸グリセリド)である。

本発明による組成物はまたスキンケア活性剤として脂肪親和性乳化剤を含むことができる。適した脂肪親和性スキンケア活性は食品用乳化剤が含まれ、それらはスクシニル化モノグリセリド、モノステアリルクエン酸塩、グリセリルモノステアリン酸塩、ジアセチル酒石酸塩及びそれらの混合物などのモノグリセリドと混合された二価酸よりなる。

#### 【0054】

##### 任意成分

ここでの組成物は追加的に広範囲の任意成分を含むことができる。そのような成分の限定されない例を以下に記載する。

ここでの起泡組成物での使用に適する、他の水不溶性の皮膚/毛髪ケア成分は液体のポリオールカルボン酸エスエルである。

ここでの使用に好ましいポリオールエステルは非吸収性液体の又は液化性のポリオールカルボン酸エステルである。これらのポリオールエステルはポリオール基又は成分と1又はそれ以上のカルボン酸基又は成分とから誘導される。言い換えれば、これらのエステルはポリオール及びカルボン酸から誘導された1又はそれ以上の成分とから誘導された成分を有する。これらのカルボン酸エステルはカ

ルボン酸から誘導することもできる。これらのカルボン酸エステルはまた液体ポリオール脂肪酸エステルとして述べることもできる。カルボン酸と脂肪酸は用語として当業者によって交換可能に用いられているからである。

本発明に採用される好ましい液体ポリオールポリエステルは、少なくとも4つの脂肪酸基でエステル化された特定のポリオール、特に糖類又は糖アルコール類を含む。従って、ポリオール出発原料は少なくとも4つのエステル化可能な水酸基を有していかなければならない。好ましいポリオール類の例は、単糖類及び二糖類を含めた糖類、及び糖アルコール類である。4つの水酸基を有する単糖類の例はキシロース及びアラビノース及び5つの水酸基を有するキシロースから誘導された糖アルコール、即ちキシリトールである。単糖類エリトロースは3つの水酸基しか含まないので本発明の実施には不適であるが、エリトロースから導かれる糖アルコール、即ちエリトリトールは4つの水酸基を有し、従って使用できる。適した5水酸基含有単糖類はガラクトース、果糖、及びソルボースである。スクロース並びにグルコース及びソルボースの加水分解生成物から導かれる6-OH基含有糖アルコール、即ちソルビトールもまた適する。使用可能な二糖類ポリオールにはマルトース、ラクトース、及びスクロースを含み、全て8水酸基を含有する。

本発明に使用するポリエステル類の調製のために好ましいポリオール類はエリトリトール、キシリトール、ソルビトール、及びスクロースから選ばれる。スクロースが特に好ましい。

#### 【0055】

少なくとも4水酸基を有するポリオール出発材料は約8から約22の炭素原子を有する脂肪酸により-OH基の少なくとも4つがエステル化される。かかる脂肪酸の例は、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ミリストレン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リチノール酸、リノール酸、リノレン酸、オレオステアリン酸、アラキン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、及びエルカ酸を含む。脂肪酸は天然又は合成の脂肪酸類から誘導され；位置異性体及び幾何異性体を含め飽和でも不飽和でもよい。しかしながら、ここでの使用に好ましい液体ポリエステルを提供するためには結合してポリエス

テル分子になる脂肪酸の重量で少なくとも約50%は不飽和であるべきである。

オレイン酸及びリノレン酸、及びその混合物が特に好ましい。

本発明に有用なポリオール脂肪酸ポリエステルは少なくとも4つの脂肪酸エステル基を含有すべきである。ポリオールの水酸基全てが脂肪酸でエステル化されていることは必要としないが、ポリエステルがエステル化されていない水酸基を2つ以上有しないことが好ましい。より好ましくは、ポリオールの実質的にすべての水酸基が脂肪酸でエステル化されている、即ちポリオール成分が実質的に完全にエステル化されているものである。ポリオール分子にエステル化されている脂肪酸は同じものでも混合でもよいが、上記したように、不飽和酸エステル基の実質量が液状を与えるよう存在しなければならない。

#### 【0056】

上記の点を説明すると、スクローストリエステルは必要とする4つの脂肪酸エステル基を有しないのでここでの使用には適しないであろう。スクローステトラ脂肪酸エステルは適し得るだろうが、2つ以上の未エステル化水酸基を有するので好ましくない。スクロースヘキサ脂肪酸エステルは未エステル化水酸基を2つ以上有しないので好ましいであろう。水酸基が全て脂肪酸でエステル化されている高度に好ましい化合物には液状スクロースオクタ置換脂肪酸エステルがはいる。

少なくとも4脂肪酸エステル基を有し本発明での使用に適する特定のポリオール脂肪酸ポリエステルの非限定例を以下に示す：グルコーステトラオレイン酸塩、グルコース大豆油脂肪酸（不飽和）テトラエステル、マンノース混合大豆油脂脂肪酸テトラエステル、ガラクトースオレイン酸テトラエステル、アラビノースリノール酸テトラエステル、キシローステトラリノレン酸塩、ガラクトースペンタオレイン酸塩、ソルビトール不飽和大豆油脂肪酸ヘキサエステル、キシリトールペンタオレイン酸塩、スクローステトラオレイン酸塩、スクロースペンタオレイン酸塩、スクロースヘキサオレイン酸塩、スクウウロースヘプタオレイン酸塩、スクロースオクタオレイン酸塩、及びそれらの混合物。

#### 【0057】

上記したように、高度に好ましいポリオール脂肪酸エステルは脂肪酸が約14

から約18の炭素原子を有するものである。

ここでの使用に好ましい液状ポリオールポリエステル類は完全な融点が約30℃以下、好ましくは約27.5℃以下、より好ましくは約25℃以下である。ここに言う完全融点は示差走査熱量計 (DSC, Differential Scanning Calorimetry) で測定された。

ここでの使用に適するポリオール脂肪酸ポリエステル類は当業者によく知られた種々の方法で調製することができる。その方法には：各種の触媒を用いるメチル、エチル又はグリセロール脂肪酸エステルによるポリオールのエステル交換；脂肪酸クロリドによるポリオールのアシル化；脂肪酸無水物によるポリオールのアシル化；及び脂肪酸自体によるポリオールのアシル化がある。米国特許第2,831,854号；米国特許第4,005,196号、Jandacek、1977年1月25日発行を参照のこと。

#### 【0058】

本発明組成物はまた補助的ノニオン性又はアニオン性濃縮剤、特に約20,000以上の分子量を有する水溶性ポリマー材料を含むこともできる。「水溶性ポリマー」で意味するのは、その物質が水中25℃で1%の濃度で実質的に透明な溶液を形成し、その物質が水の粘度を増加させることである。本発明組成物に付加的濃縮剤として望ましく用いることができる水溶性ポリマーの例は、ヒドロキシルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール（例、クラレ化学（株）、日本、のPVA217がある）、ポリビニルピロリドンK-120、デキストラン類、例えばC&O Chemicalsから入手できる粗製グレード2P精製デキストラン、カルボキシメチルセルロース、アカシア、ghatti、及びトラガカントゴムのような草木滲出物、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコール及びカラジーナナトリウム等の海草抽出物である。本発明組成物の付加濃縮剤として好ましいのは天然多糖類材料である。そのような物質の例はグアーガム、イナゴマメガム、及びキサンタンガムである。またここで好適なのは、分子量が約700,000のヒドロキシルセルロースである。

## 【0059】

## 可溶化剤 (Hydrotrope)

本発明による組成物は任意の特徴成分として可溶化剤を添加してもよい。可溶化剤としてここに用いるに適るのは当業者によく知られているもので、キシレンスルホン酸ナトリウム、キシレンスルホン酸アンモニウム、クメンスルホン酸ナトリウム、短鎖アルキル硫酸塩及びそれらの混合物を含む。本発明による組成物中に存在する可溶化剤の水準は重量で約0.01%から約5%、好ましくは約0.1%から約4%、より好ましくは約0.5%から約3%である。ここに言う可溶化剤とは、無希釈の水可溶性界面活性剤系に加えたときその粘度及びレオロジー面を改善することのできる材料を意味する。

上記の水不溶性油に加えて本発明組成物は不溶性の香料又は化粧油又はその混合物を含んでもよく、その水準は重量で約10%まで、好ましくは3%までで、ここで不溶性とはその油又はワックスが25℃の温度で製品母体に不溶性であるという意味である。

## 【0060】

ここで使われる適した不溶性のオイル及びワックスは以下のものから選ぶことができる：非揮発性のポリアルキル及びポリアリールシロキサンガム及び液体、揮発性の環状ポリジメチルシロキサン、ポリアルコキシ化シリコーン、アミノ及び四級アンモニウム改質シリコーン、堅い架橋及び補強されたシリコーン及びその混合物を含めた水不溶性シリコーン類、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸ミリスチル及びリシンオセチルレイン酸などのC8-C30脂肪酸のC1-C24エステル、安息香酸のC8-C30エステル、蜂蠟、ベヘニルアルコールのような不飽和脂肪族アルコール、鰐油のような炭化水素、ワセリン、スクアラン及びスクアレン、脂肪族ソルビタンエステル（米国出願3988255、Seiden、1975年10月26日発行、参照）、ラノリン及び油状ラノリン誘導体、アーモンド油、落花生油、麦芽油、米糠油、亜麻仁油、jojoba油、アンズ種子、クルミ、やしの実ピスタチオナッツ、胡麻種子、菜種の油、カデ油、桃種子油、罂粟油、松油、ひまし油、大豆油、アボカド油、紅花油、ヤシ油、ハシバミ油、オリーブ油、ぶどう種子油、ひまわり種子油、及びジイソプロピルdimerate、マリン酸ジイソステア

リル、ジイソプロピルdimerate及びトリイソステアリルtrimerateのようなダイマー酸及びトリマー酸のC1-C24エステル類。

最終組成物の粘度 (Brookfield DVII, with Cone CP41又はCP52, 25°C, neut) は、好ましくは少なくとも約500cps、より好ましくは約1,000から約50,000cps、特に約1,000から約30,000、更に特には約1,000から約15,000である。

#### 【0061】

クレンジング組成物は任意に本クレンジング組成物本体に可溶である毛髪又は皮膚の保湿剤を含むことができる。このような保湿剤の含有水準は重量で0.5%から約20%である。好ましい実施態様で、保湿剤は皮膚の角質層に自然に発生することが知られている本質的アミノ酸化合物及び水可溶性のノンポリオール非閉塞性物及びそれらの混合物から選ばれる。

より好ましい非閉塞性の保湿剤のいくつかの例は、スクアラン、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、D-パントテノール、乳酸、L-プロリン、グアニジン、ピロリドン、加水分解プロテイン及び他のコラーゲン誘導プロテイン類、真性アロエゲル、アセトアミドMEA及びラクトアミドMEA及びそれらの混合物である。

本組成物はまた、一種又はそれ以上の懸濁剤を含んでもよい。ここで使用に適する懸濁剤はいくつかの長鎖アシル誘導体物質のいずれか又はそのような材料の混合物を含む。含まれるものには、約16から22の炭素原子を有する脂肪酸のエチレグリコールエステルがある。好ましくはステアリン酸エチレングリコール類で、モノ及びジステアリン酸の両者であるが、特にはモノステアリン酸塩の含量が7%未満のジステアリン酸塩である。有用であることが見出された他の懸濁剤は炭素数約16から22、好ましくは約16から18の脂肪酸のアルカノールアミドである。好ましいアルカノールアミドは、ステアリンモノエタノールアミド、ステアリンジエタノールアミド、ステアリンモノイソプロパノールアミド及びステアリンモノエタノールアミドステアリン酸塩である。

さらに、他の適した懸濁剤はアルキル(C16-C22)ジメチルアミンオキシドで、例えばステアリルジメチルアミノオキシド及びトリヒドロキシステアリンでRhinoxからThixcin(商標)の商品名で市販されている。

懸濁剤の好ましい存在水準は約0.5%から約5%、好ましくは約0.5%から約3%である。懸濁剤は水不溶性のオイルの懸濁を助けるのに役立ち、製品に真珠光沢を与える。懸濁剤の混合物も本発明の組成物での使用に適している。本発明による組成物は不透明化剤又は真珠光沢剤を含んでもよい。そのような物質の含有水準は約0.01%から約5%、好ましくは約0.2%から約1.3%である。

#### 【0062】

本発明の組成物での含有に適する不透明化剤／真珠光沢剤としては以下のものを含む：二酸化チタン、TiO<sub>2</sub>；EUPERLAN（商標）；長鎖（C16-C22）アシル誘導体例えば炭素数16-22の脂肪酸と7単位までのエチレンオキシ単位とのグリコール又はポリエチレングリコールエステル；炭素数約16から約22、好ましくは約16から18の脂肪酸のアルカノールアミド例えばステアリンモノエタノールアミド、ステアリンジエタノールアミド、ステアリンモノイソプロパノールアミド及びステアリンモノエタノールアミドステアリン酸塩；及びアルキル（C15-C22）ジメチルアミンオキシド例えばステアリルジメチルアミンオキシド。

好ましい組成物では不透明化剤／真珠光沢剤は結晶の形で存在する。高度に好ましい組成物では不透明化剤／真珠光沢剤は微粒子ポリスチレン分散で、その粒径は約0.05ミクロンから約0.45ミクロン、好ましくは約0.17ミクロンから約0.3ミクロンで、このような分散は最適レオロジー及び薄のばし（shear-thinning）挙動を与える点で好ましい。さらに好ましいのはスチレン・アクリレート共重合体及びMorton Internationalから市販されているOPACIFIER 680（商標）である。

#### 【0063】

多くの任意添加物がそれぞれ重量で約0.1%から約2%の水準で添加できる。このような物質に含まれるのは、プロテイン及びポリペプチドとそれらの誘導体；DMDMヒダントイン、Germall 115、ヒドロキシ安息香酸のメチル、エチル、プロピル、及びブチルエステル、EDTA、Euxyl（商標）K400、ベンジルアルコール、ソルビン酸カルシウム及びbisabololのような天然防腐剤、のような水に溶解又は可溶化可能な防腐剤；安息香酸ナトリウム及び2-フェノキシエタノ

ール；ヒアルロン酸、キチン、及びSanwet（商標）IM-1000、IM-1500、これはCelanese Serabsorbent Materials, Portsmouth, VA, USAから入手でき、米国出願4, 076, 663に開示、のような他の保湿剤；Oxeo（フェノキシイソプロパノール）、Trichlorocarbanilide (TCC) 及びTriclosanのような適した抗菌剤；及びアンモニウムイオン源（例えばNH<sub>4</sub>Cl）のようなlow temperature phase modifier；硫酸マグネシウムや他の電解質のような粘度調整剤；着色剤；TiO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>被覆雲母；香料及び香料溶解剤；及びValfour BV400及びその誘導体のようなゼオライト及びポリカルボン酸塩、アミノポリカルボン酸塩、ポリ磷酸塩、アミノポリ磷酸塩、EDTAなどのようなCa<sup>2+</sup>/金Mg<sup>2+</sup>属イオン封鎖剤、くえん酸ナトリウムのような水軟化剤、ステアリン酸亜鉛及びヒュウムドシリカのような不溶性微粉末である。水も存在し、その好ましい水準は、組成物重量の約20%から約99.89%、好ましくは約40%から約90%、より好ましくは少なくとも約75%である。

組成物のpHは好ましくは約3から約10、より好ましくは約5から約9、特に約5から約8で、最も好ましくは約5から7である。

本発明の組成物はシャワーゲル、身体洗い、ヘアシャンプーその他、種々の皮膚及び毛髪用に使用することができる。

本発明の組成物は手で又は好ましくはバフのような個人用クレンジング用具で利用することができる本発明の組成物の使用に適する個人用クレンジング用具にはここに引用により合体する以下の特許文献に開示されているものも含まれる：米国特許出願-5,144,744Campagnoli, 1992年9月8日発行、米国特許出願-3,343,196 Barnhouse, WO95/00116、The Procter & Gamble Company及びWO95/26670, Procter & Gamble Company。

本発明による組成物は以下の実施例で説明されるが、これに限定されない。

【0064】

【表4】

成 分	I%	II%	III%	IV%	V%
狭域ナトリウムラウレス-3-サルフェート(グノボールZ R P N R) <sup>1</sup>	—	—	—	—	—
アンモニウム ラウレス-3-サルフェート(エンビコールEACTP) <sup>2</sup>	8.4	8.4	15.0	15.0	15.0
アンモニウムラウレス-3-サルフェート(エンビコールAL 30) <sup>2</sup>	—	—	—	5.0	2.0
ラウムアムフォアセテート(エンビゲンCDL 60P) <sup>2</sup>	3.6	3.6	10.0	—	5.0
ナトリウムラウレルサンコシネット(ハンボシルL 30) <sup>3</sup>	0.5	0.5	—	—	—
ラウラミドプロピル(ペタインエンビゲンBR) <sup>2</sup>	—	—	—	—	—
コカミドMEA(エンビランCME) <sup>2</sup>	—	—	1.0	1.0	1.0
エチレン グリコール ジステアレート(ラジア7266)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
トリヒドロキシステアリン(チクシン(RTM)) <sup>4</sup>	—	—	—	—	—
ラウリン酸	—	—	—	—	—
ドバノール23 <sup>5</sup>	0.4	0.4	—	—	—
水不溶性油 <sup>6</sup>	2.0	10.0	6.0	4.0	2.0
香料	0.5	0.5	1.0	1.0	1.5
EDTA	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
ベンゾエート	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
DMDMヒダントイン	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138
クエン酸	0.7	0.7	1.5	0.4	1.0
ピスカシルD 5 M(ジメチコーン) <sup>7</sup>	—	—	—	—	—
塩化ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水			to	100	

【0065】

【表5】

成 分	VI%	VII%	VIII%	IX%	X%
狭域ナトリウムラウレス-3-サルフェート(ケノポールZRONR) <sup>1</sup>	—	—	10.0	—	—
アンモニウムラウレス-3-サルフェート(エンピコールEAC/TP) <sup>2</sup>	15.0	8.5	—	6.0	10.0
アンモニウムラウレルサルフェート(エンピコールAL30) <sup>3</sup>	5.0	2.0	—	—	—
ラウムアムフォアセテート(エンピゲンCDL60P) <sup>2</sup>	2.0	4.0	—	—	—
ナトリウムラウレルサンコシネット(ハンボシルL30) <sup>3</sup>	—	—	—	1.5	—
ラウラミドプロビルペタイン(エンピゲンBR) <sup>2</sup>	—	—	5.0	—	4.0
コカミドMEA(エンピランCME) <sup>2</sup>	1.0	—	1.0	1.0	1.0
エチレングリコールジステアレート	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
トリヒドロキシステアリン(チクシン) <sup>4</sup>	—	—	—	—	—
ラウリン酸	—	—	—	—	—
ドバノール23 <sup>5</sup>	—	—	—	0.2	—
水不溶性油 <sup>6</sup>	8.0	4.0	2.0	4.0	4.0
香料	0.5	0.5	1.0	0.5	1.0
EDTA	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
ベンゾエート	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
DMDMダントイン	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138
塩化ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
クエン酸	0.5	0.8	0.2	0.6	0.3
ビスカルD5M(ジメチコン)	—	—	—	—	—
水			to 100		

【0066】

【表6】

成 分	XI%	XII%	XIII%	XIV%	XV%
狭域ナトリウムラウレス-3-サルフェート(ゲノボールZRONR) <sup>1</sup>	—	—	—	—	—
アンモニウムラウレス-3-サルフェート(エンピコールEAC/TP) <sup>2</sup>	8.4	10.0	10.0	8.0	15
アンモニウムラウレスサルフェート(エンピコールAL30) <sup>2</sup>	—	—	2.0	—	5
ラウムアムフォアセテート(エンピゲンCDL60P) <sup>2</sup>	3.6	5.0	5.0	3.6	—
ナトリウムラウレルサルコシネット(ハンボシルL30) <sup>3</sup>	0.5	0.5	—	0.5	—
ラウラミドプロビルペタイン(エンピゲンBR) <sup>2</sup>	—	—	—	—	—
コカミドMEA(エンピランCME) <sup>2</sup>	—	—	—	—	1.0
エチレン グリコールジステアレート	—	—	—	2.0	2.0
トリヒドロキシステアリン(チクシン) <sup>4</sup>	1.5	1.5	1.5	—	—
ラウリン酸	1.5	—	—	—	—
ドバノール23 <sup>5</sup>	—	0.5	1.5	0.4	—
水不溶性油 <sup>6</sup>	4.0	10.0	4.0	4.0	4.0
香料	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0
EDTA	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
ベンゾエート	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
DMDMダントイン	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138
クエン酸	0.7	0.7	0.7	0.7	0.4
塩化ナトリウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ビスカシルD5M(ジメチコーン)	—	—	—	1.0	0.5
水			to	100	

## 【0067】

1. 供給者Hoechst
2. 供給者Albright & Wilson
3. 供給者Hampshire Chemicals
4. 供給者Rheox
5. 供給者Shell Chemicals
6. 上表の実施例 I - XV のそれぞれにおける水不溶性オイルはindopol 40 及びIndopol 100, 提供者Amoco Chemicals、Puresyn 100, 提供者Nobil Chemical Co.、Permethyl 104A, 供給者Presperse、SF 1632, オクチルメチコ

ーン又はデシルメチコーン、供給者GE Silicones

### 7. 供給者GE Silicones

#### 【0068】

##### 製造方法

組成物の製造は先ず界面活性剤と懸濁剤とのプレミックス（予備混合物）を作ることによって行うことができる。このプレミックスは組成物重量で15%を超える界面活性剤を含有すべきではない。これを行うには界面活性剤（サルコシン塩を除く）、水の一部、防腐剤粉末及びpH調整剤をゆっくり攪拌して組み合わせる。この混合物を次いで約90℃まで加熱し、その間に脂肪アルコール／脂肪酸、懸濁剤及び塩化ナトリウムを攪拌して加える。

この混合物を高温に約5分から1時間保持した後、熱交換機を通して30℃から40℃の間まで調節された速度で冷却し懸濁剤を晶出させる。

次いでこのプレミックスに残りの水を加え、続いて水不溶性オイル、残りの界面活性剤、液体殺菌剤及び香料を加える。工程のこの部分は室温で行い、温和な攪拌によって直径5から20ミクロンの好ましい液滴を得る。

製品は優れたリンス感触と温和な属性を与え、それと共に貯蔵、取り出し、及び使用中に優れたレオロジー特性を有し、スキンコンディショニング、皮膚の湿り、良好な製品安定性、洗浄及び泡立ちを含む良好な効能が組合わさっている。

#### 【0069】

##### リンス感触パネル試験

本発明の組成物のリンス感触における水不溶性オイルの効果を測定するためリンス感触のパネル試験を以下のようにして行った。

パネル試験を行った8人の専門家はリンス感触パネル試験を遂行するについて特別に訓練を受けてきてその能力が保証されている。

#### 【0070】

##### 器具

この試験に必要な器具は以下のものである：タイマー、2mL注射器、温度計、投票用紙（パネリスト当たり2枚）、コック付き20Lプラスチック容器2、2つの水切り板部のある流し1及び硬度変化のための水硬度系へのアクセス、水

の流速は1800ml／30秒である。（水の温度及び硬度は調節され、測定される）。

### 【0071】

#### パネリストの訓練

パネリスト各人は以下に述べる異なる3つの肌の湿れ感—グレード0，4及び8を区別するよう訓練される。

### 【0072】

#### グレード0（極端にさらさら）

Ivory（商標）棒状石鹼をグレード0に使用した。水の硬度は16gpgで、水温は36±1°Cである。前腕内面と両手と5秒間濡らす。棒石鹼を一方の手の中で6秒間、1回に1回転させて手のひらの中で棒石鹼を回転させ指を使って泡立てる。できた泡を10秒に10擦りして適度の圧力で前腕内面に塗りつける（1擦り=手首から肘から手首）。泡は前腕に30秒残存させ、製品を両手からすすぎ流す。前腕を肘からの流水で30秒間流してリヌスする。30秒後に流水の始まる場所から下を完全に撫でるように軽い圧で肘から手首へ一回撫でる。このときに感じるリヌス感触を0とする。

### 【0073】

#### グレード4（僅かにつるつるで僅かにさらさら）

Zest White Water（商標）合成洗剤棒石鹼（米国での市販品）をグレード8に使用する。水の硬度は16gpgで、水温は36±1°Cである。上腕内面と両手は5秒間濡らす。棒状石鹼を1回に1回転させて6秒間両手に泡立たせる。できた泡を内腕に適度の圧力で10秒に10回擦って塗りつける（1擦り=手首から肘から手首）。泡は前腕に30秒間留め、製品を両手からリヌスする。前腕を肘からの流水で10秒間流してリヌスする。10秒後に流水の始まる場所から下を完全に撫でるように軽い圧で肘から手首へ一回撫でる。感じるリヌス感触を4とする。

### 【0074】

#### グレード8（極端にすべすべ）

Oil of Olay（商標）Moisturising Body Wash（米国内で市販）をグレード8

に使用する。水の硬度3 g p g、水温36±1°C。前腕内面と両手を5秒間濡らす。製品1. 7mlを濡れた両手にとる。両手のひらを1回に1回転の円運動で6秒に6回転擦り合わせて手に泡立てる。得られた起泡を前腕内面に10秒に10擦り(1擦り=手首から肘から手首)で適度の圧力で塗りつける。泡は前腕に30秒間留め、製品を両手からリヌスする。前腕を肘からの流水でリヌスし、直ちに流水の始まる場所から下を完全に撫でるように軽い圧で腕を肘から手首へ一回撫でる。感じるリヌス感触を8とする。

### 【0075】

#### パネリストの資格認定

リヌス感触のパネルテストに対する資格認定のためには、次の認定試験を成功させなければならない。

前腕内面と両手を5秒間濡らす。グレード付けする製品をそれぞれ1. 7mlを濡れ手にとり、6秒間に6回転の円運動で手のひらを擦り合わせて泡立てる(1回に1全回転)。起泡を10秒に10擦り(1擦り=手首から肘から手首)で適度の圧力で前腕内面に塗る。泡は前腕に30秒間残留させる。前腕を肘から始まる流水で15秒間リヌスする。この間濡れた皮膚感を次の時点で評価する: 3秒、9秒及び15秒。この評価は前腕内面を肘から手首へ軽い圧力で3回撫でること及び流水の流れ始めるところの下からスタートすることによって行われる。15秒後にリヌスを止めてそれぞれのリヌス感触評価を下記の投票用紙に記入する:

### 【0076】

#### 【表7】

極端に サラサラ	高度に サラサラ	穏和に サラサラ	やや サラサラ	やや サラサラ	やや スペスペ	穏和に スペスペ	高度に スペスペ	極端に スペスペ
ややスペスペ								
0	1	2	3	4	5	6	7	8

### 【0077】

各パネリストは認定パネリストの結果の判っている2セットのめくら資料を評価する。各製品は2回行って正確を期する。もしパネリストが続けて2回製品を

正しくグレード付けしなかったら、そうなるまで再査定しなければならない。けれども、製品当たり4回の試行後もなお正しいグレード付けに失敗したら、再訓練されなければならない (section I)。グレード付けが正しくない場合、期待されたグレードを知らされることではなく、さらさらすぎるとかすべすべすぎるとか告げられるだけである。

各パネリストは各製品セットのテストの間には少なくとも3時間あけなければならぬ。

全ての評価結果は認定パネリストの結果のグレードの±1内でなければならぬ (下表参照)。パネリストたちは続けて2回各製品のグレード付けに成功したら認定される。

#### 【0078】

##### 製品

セット1 : LUX標準肌から乾燥肌用シャワークリーム (台湾) 対  
台湾 (Olay Moisturising Body Wash)

セット2 : 台湾オレイ 湿潤肌洗い対米国オレイ 湿潤肌洗い

#### 【0079】

##### 【表8】

硬水(16gpg)に対する製品グレード評価

製 品	3秒グレード	9秒グレード	15秒グレード
ラックス	4.0	3.0	2.0
台湾オレイ 湿潤肌洗い	6.0	5.0	4.0
USオレイ 湿潤肌洗い	7.5	7.0	6.0

#### 【0080】

軟水 (3 gpg) に対する評価製品 :

セット1 : サファガード肌洗い (中国) 対ビオーレナチュラルモイスチャー (日本) ;

セット2 : 乾燥肌用 LUXシャワークリームノルマル (台湾) 対 USオレイ 湿潤肌洗い。

#### 【0081】

【表9】

製品	3秒グレード	9秒グレード	15秒グレード
サファガード 肌洗い(中国)	6.5±1.0	6.0±1.0	5.0±1.0
ピオーレナチュラル モイスチャー	6.5±1.0	6.0±1.0	5.0±1.0
ラックスシャワー クリーム	6.0±1.0	3.5±1.0	2.0±1.0
USオレイ 潤滑肌洗い	7.0±1.0	6.0±1.0	5.0±1.0

## 【0082】

テスト評価

一回に各腕一回で腕洗いを2回行う。各パネリストは一日当たり1セット以上のテスト試料を評価できる。テスト前24時間又はテスト期間中は前腕に保湿剤をつけることはできない。

常に左腕から始める。前腕内面及び両手を5秒間濡らす。グレード決めする製品1.7mlを濡れた両手にとる。適度の圧で6秒間に6回転（1秒当たり1回転）して手の中で泡立てる。起泡を前腕内面に適度の圧で10秒間塗りつける。泡は30秒間前腕に残す。製品を手から洗い流す。肘から流す水流で、前腕を15秒間流水下にリヌスする。この間に、次の時点で濡れた皮膚感を評価する：3秒、9秒及び15秒。この評価は軽い圧で水流が腕に流れているもとで肘から手首まで3回撫でて行う。リヌスは15秒後に止め、各濡れ肌感の評価を投票用紙に記入する。

## 【0083】

実験計画

ランダム化不完全ラテン方陣計画法 (a randomized incomplete latin square design) を用い、8つの主題及び主題当たり2つの処理場所を用いて8つの製品を比較した。

## 【0084】

計算法

分散解析 (Analysis of Variance) のできる統計手法を用いるべきである（例えばStatgraphics Plus version 2.1）。解析は従属変数としての評価時点及び

因子としての製品、パネリスト及び場所を用いて90%有意水準で行った。8つの主題に対しこの実験計画法は80%のパワーを有し、90%有意で0.71グレードの差を示した。

【0085】

リンス感触パネル試験結果

本発明によるいくつかの組成物を上記に詳記したリンス感触パネル試験を用いてテストした。加えていくつかの比較組成物もテストした。各製品の処方及びリンス値を以下に示す。

テスト製品I-I Xは本発明による組成物である。

【0086】

【表10】

製品	I%	II%	III%	IV%	V%	VI%
アンモニウムラウレスサルフェート [エンビコールEAC/TP] <sup>1</sup>	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
ナトリウムラウロアムフォアセテート [エンビゲンCDL60P] <sup>1</sup>	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
ナトリウムラウロイルサルコシンエタート [ハムボシルL30] <sup>2</sup>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エチレン グリコールジステアレート <sup>3</sup>	2	2	2	2	2	2
ポリアルファオレフィン (プレシン100) <sup>4</sup>	2	4	0	0	0	0
ポリブテン(インドポールH40) <sup>5</sup>	0	0	2	0	0	0
ポリブテン(インドポールH100) <sup>5</sup>	0	0	0	2	0	0
C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> アルキルメチコン(SF1632) <sup>6</sup>	0	0	0	0	2	0
ポリイソブテン (パーセチル104A) <sup>7</sup>	0	0	0	0	0	2
EDTA四ナトリウム	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
DMDMヒダントイン	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138	0.138
ナトリウムベンゾエート	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
クエン酸	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
塩化ナトリウム	0.5	0.5	1.4	1	1.6	1
パレス1213アルコール (ドバノール123) <sup>8</sup>	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
脱イオン水			to	100		
平均リンス感触値	3.38	2.80	1.0	1.0	3.25	1.25

【0087】

【表11】

成 分	VII%	VIII%	IX%
アンモニウムラウレスアルフェート(エンピコールEAC/IP) <sup>1</sup>	8.4	8.4	8.4
ナトリウムラウロアムフォアセテート(エンピゲンCPL60P) <sup>1</sup>	3.6	3.6	3.6
ナトリウムラウロイルサルコシンエテート(ハムボシルL30) <sup>2</sup>	0.5	0.5	0.5
エチレン グリコールジステアレート <sup>3</sup>	2	2	2
デジルメチコン <sup>4</sup>	0	4	0
オクチルメチコン <sup>4</sup>	4	0	0
ブレシン100 <sup>4</sup>	0	0	4
JR30M <sup>5</sup>	0	0	0.1
EDTA四ナトリウム	0.11	0.11	0.11
DMDMヒダントイン	0.138	0.138	0.138
ナトリウムベンゾエート	0.25	0.25	0.25
クエン酸	0.7	0.7	0.7
香料	0.5	0.5	0.5
塩化ナトリウム	0.5	0.5	1
パレス1213アルコール (ドバノール123) <sup>6</sup>	0.4	0.4	0.4
脱イオン水		to 100	
平均リンス感触値	2.8	2.96	3.25

【0088】

【表12】

成 分	X%	X I%	X II%
アンモニウムラウレスサルフェート(エンビコールEAC/TP) <sup>1</sup>	8.4	8.4	8.4
ナトリウムラウロアムフォアセテート(エンビゲンCDL60P) <sup>1</sup>	3.6	3.6	3.6
ナトリウムラウロイルサルコシンエート(ハムボシルL30) <sup>2</sup>	0.5	0.5	0.5
エチレングリコールジステアレート <sup>3</sup>	2	2	2
ビスカシル5M <sup>6</sup> (ジメチコーン)	2	0	0
ブレシン40 <sup>4</sup>	0	4	0
EDTA四ナトリウム	0.11	0.11	0.11
DMDMヒダントイン	0.138	0.138	0.138
ナトリウムベンゾエート	0.25	0.25	0.25
クエン酸	0.7	0.7	0.7
香料	0.5	0.5	0.5
塩化ナトリウム	0.5	0.5	0.5
パレス1213アルコール (ドバノール23) <sup>8</sup>	0.4	0.4	0.4
平均リンス感触値	3.94	3.63	4.2

## 【0089】

上記の結果の全てに対して平均値標準誤差 (Standard Error on the Mean (SE M)) は 0.25 から 0.27 であった。

1. 供給者 Albright & Wilson
2. 供給者 Hampshire Chemicals
3. 供給者 Saci
4. 供給者 Mobil Chemical Co.
5. 供給者 Amoco Chemical Co.
6. 供給者 GE Silicones
7. 供給者 Presperse Inc.
8. 供給者 Shell Chemicals
9. 供給者 Amerchol

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No  
PCT/US 98/10650

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC 6 A61K7/48 A61K7/50 A61K7/06		
According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 14406 A (PROCTER & GAMBLE) 24 April 1997  see the whole document	1,4,8, 12-14, 17-20, 22,23
X	WO 93 09761 A (RICHARDSON VICKS INC) 27 May 1993  see the whole document	1,4,8, 12,15, 17-20, 22,24
X	WO 96 32919 A (PROCTER & GAMBLE) 24 October 1996  see the whole document	1,4,8, 15, 17-20,24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"G" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
16 September 1998	24/09/1998	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 8018 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2010, Tx. 31 651 espnL Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Couchuyt, P	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I	J Application No
PCT/US 98/10650	

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  see the whole document	Relevant to claim No.
X	WO 96 17592 A (PROCTER & GAMBLE) 13 June 1996	1,4,8,9, 12-14, 17-20, 22-24
X	WO 96 28140 A (PROCTER & GAMBLE) 19 September 1996	1,4,8, 12-14, 17-20, 23,24
P,X	WO 97 35549 A (PROCTER & GAMBLE) 2 October 1997	1,4,8,9, 12-14, 17-20, 22-24
X	WO 97 03647 A (PROCTER & GAMBLE) 6 February 1997	1,4,8,9, 12-14, 17-20,22
X	WO 95 05800 A (PROCTER & GAMBLE) 2 March 1995	1,4,8,9, 12-14, 17-20,22
X	EP 0 498 716 A (OREAL) 12 August 1992	1,4,8, 12-14, 17-20
X	EP 0 422 862 A (RICHARDSON VICKS INC) 17 April 1991 see the whole document	1-8, 12-14,17
X	EP 0 336 900 A (WARNER LAMBERT CO) 11 October 1989 see the whole document	1,8
A	EP 0 435 483 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 3 July 1991 see the whole document	1,8,15
A	EP 0 495 596 A (DOW CORNING) 22 July 1992 see the whole document	1,8,15
A	EP 0 529 848 A (DOW CORNING) 3 March 1993 see the whole document	1,8,15

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>					
Int'l. application No. PCT/US 98/10650					
<b>Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)</b>					
<p>This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(e) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely: The physical characteristics "Mean Rinse Value" and the "Tackiness Index" are unusual parameters in the field of cosmetics. The search was limited to the general inventive idea of the description, examples.</li> <li>2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:</li> <li>3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 64(a).</li> </ol>					
<b>Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)</b>					
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.</li> <li>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.</li> <li>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</li> <li>4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</li> </ol>					
<p><b>Remark on Protest</b></p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%; vertical-align: top; padding-right: 10px;"> <input type="checkbox"/> </td> <td>The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.</td> </tr> <tr> <td style="width: 15%; vertical-align: top; padding-right: 10px;"> <input type="checkbox"/> </td> <td>No protest accompanied the payment of additional search fees.</td> </tr> </table>		<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.
<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.				
<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.				

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 International Application No  
 PCT/US 98/10650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9714406	A 24-04-1997	NONE		
WO 9309761	A 27-05-1993	AU 3136593 A	15-06-1993	
		CA 2122272 A	27-05-1993	
		EP 0613369 A	07-09-1994	
		JP 7501077 T	02-02-1995	
		MX 9206741 A	01-05-1993	
		PT 101082 A	28-02-1994	
		US 5439682 A	08-06-1995	
		US 5599549 A	04-02-1997	
		US 5560918 A	01-10-1996	
WO 9632919	A 24-10-1996	AU 5528596 A	07-11-1996	
		CA 2218683 A	24-10-1996	
		CN 1184415 A	10-06-1998	
		EP 0821579 A	04-02-1998	
		US 5776871 A	07-07-1998	
WO 9617592	A 13-06-1996	BR 9509865 A	30-09-1997	
		CA 2207031 A	13-06-1996	
		CN 1169112 A	31-12-1997	
		EP 0796084 A	24-09-1997	
		US 5674511 A	07-10-1997	
WO 9628140	A 19-09-1996	CN 1182361 A	20-05-1998	
		EP 0814765 A	07-01-1998	
WO 9735549	A 02-10-1997	AU 2320497 A	17-10-1997	
WO 9703647	A 06-02-1997	US 5607980 A	04-03-1997	
		AU 6676996 A	18-02-1997	
		CZ 9800170 A	17-05-1998	
		EP 0841898 A	20-05-1998	
WO 9505800	A 02-03-1995	AU 7602294 A	21-03-1995	
		BR 9407633 A	28-01-1997	
		CA 2168876 A	02-03-1995	
		CN 1133557 A	16-10-1996	
		EP 0714285 A	05-06-1996	
		JP 9501934 T	25-02-1997	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/US 98/10650

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9505800	A		US	5567428 A	22-10-1996
EP 0498716	A	12-08-1992	FR	2672209 A	07-08-1992
			AT	118167 T	15-02-1995
			AU	659128 B	11-05-1995
			AU	1074192 A	13-08-1992
			CA	2060803 A	07-08-1992
			DE	69201349 D	23-03-1995
			DE	69201349 T	01-06-1995
			ES	2068008 T	01-04-1995
			JP	5058855 A	09-03-1993
			US	5324507 A	28-06-1994
EP 0422862	A	17-04-1991	US	5011681 A	30-04-1991
			AU	626466 B	30-07-1992
			AU	6397390 A	18-04-1991
			CA	2026963 A,C	12-04-1991
			CN	1051671 A	29-05-1991
			JP	3169804 A	23-07-1991
			NX	171356 B	20-10-1993
			PT	95562 A	14-08-1991
			TR	25525 A	01-05-1993
EP 0336900	A	11-10-1989	US	4992476 A	12-02-1991
			AU	3232589 A	05-10-1989
			DK	159989 A	05-10-1989
			FI	891591 A	05-10-1989
			JP	2015021 A	18-01-1990
			PH	25786 A	05-11-1991
			PT	90198 A,B	10-11-1989
EP 0435483	A	03-07-1991	AT	113201 T	15-11-1994
			CA	2031285 A	08-06-1991
			DE	69013659 D	01-12-1994
			DE	69013659 T	23-03-1995
			DK	435483 T	27-02-1995
			ES	2063933 T	16-01-1995
			JP	4169204 A	02-06-1992
EP 0495595	A	22-07-1992	DE	69202707 D	06-07-1995

Form PCT/ISA/010 (patent family entries) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Application No.  
PCT/US 98/10650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0495596 A		DE 69202707 T JP 5039216 A US 5413781 A	29-02-1996 19-02-1993 09-05-1995
EP 0529848 A	03-03-1993	US 5380527 A DE 69202739 D DE 69202739 T JP 5194183 A	10-01-1995 06-07-1995 08-02-1996 03-08-1993

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No.  
PCT/US 98/10650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0495596 A		DE	69202707 T	29-02-1996
		JP	5039216 A	19-02-1993
		US	5413781 A	09-05-1995
EP 0529848 A	03-03-1993	US	5380527 A	10-01-1995
		DE	69202739 D	06-07-1995
		DE	69202739 T	08-02-1996
		JP	5194183 A	03-08-1993

Form PCT/ISA2/10 (patent family search) (July 1992)

page 3 of 3

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. // C 11 D 17/08	識別記号 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, L S, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, E E, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, M D, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, U Z, VN, YU, ZW	F I C 11 D 17/08	ターマコード(参考)
(71)出願人 ONE PROCTER & GANBL E PLAZA, CINCINNATI, OHIO, UNITED STATES OF AMERICA			
(72)発明者 フィップス, ニコラ ジャクリン イギリス国, サリー, ケイティ15, 2ユー ディ, アデルストーン, グリーン, レー ン, ワイヴァーン, ブレース 19			
(72)発明者 コフィンダッファー, ティモシー ウッド ロー アメリカ合衆国オハイオ州, ラブランド、 ブリドル, レーン 118			
F ターム(参考) 4C083 AB332 AC212 AC302 AC351 AC392 AC532 AC581 AC582 AC641 AC661 AC711 AC791 AC792 AC852 AC901 AD021 AD022 AD071 AD091 AD131 AD152 AD161 AD162 AD211 AD411 BB04 BB05 BB07 BB11 CC23 DD23 EE06 4H003 AB10 AB11 AB27 AB46 AD04 BA12 DA02 EA19 EB04 EB07 EB08 EB09 EB13 EB16 EB29 EB37 ED02 FA02 FA18 FA23			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**